

1/9/1

DIALOG(R) File 351:DERWENT WPI  
(c) 2000 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

010393011  
WPI Acc No: 95-294324/199539

XRAM Acc No: C95-132414

Uretdione gp-contg. poly-addn. prod. prepns., useful in paints -  
comprises continuous reaction of polyisocyanate-uretdione with diol and  
opt. mono-alcohol or -amine in absence of solvent

Patent Assignee: HUELS AG (CHEM )

Inventor: BEHRENDT K; BRANDT S; GRAS R; HERDA S

Number of Countries: 012 Number of Patents: 004

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC	Week
EP 669354	A1	19950830	EP 94120893	A	19941229		199539 B
DE 4406445	A1	19950831	DE 4406445	A	19940228		199540
JP 7258378	A	19951009	JP 9540620	A	19950228		199549
CN 1112138	A	19951122	CN 95100824	A	19950227		199737

Priority Applications (No Type Date): DE 4406445 A 19940228

Cited Patents: BE 571279; EP 33927; EP 45996; EP 519734; FR 298566

Patent Details:

Patent	Kind	Lat	Pg	Filing Notes	Application	Patent
--------	------	-----	----	--------------	-------------	--------

EP 669354	A1	G	16			
-----------	----	---	----	--	--	--

Designated States (Regional): AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL

DE 4406445	A1	15				
------------	----	----	--	--	--	--

JP 7258378	A	11				
------------	---	----	--	--	--	--

Abstract (Basic): EP 669354 A

The prodn. of uretdione gp-contg. poly-addn. prods. (I) based on polyisocyanate-uretdiones with at least 2 free NCO gps. (II), diols (III) and opt. mono-alcohols or mono-amines is carried out as a continuous process in the absence of solvent.

Pref. the reaction is carried out in an intensive kneader, pref. a single or twin screw extruder, esp. pref. a twin screw extruder at up to 190 (pref. up to 180, esp. pref. up to 170)deg.C. The kneader has suitably equipped mixing chambers and a screw geometry designed to produce intensive, rapid mixing, with a highly viscous prod. stream and intensive heat exchange, together with a constant flow along the mixer and the most uniform residence time possible. The reactants and catalyst are fed into the extruder in separate streams, with more than 2 prod. streams, these can be combined, the diols and/or mono-alcohols and/or catalysts can be combined with inert additives as one stream. The inlets for the various streams can be varied in sequence and operated at different times.

USE - Used for polyurethane (PU) coating powders and solvent-contg. 1-component PU stoving enamels (claimed).

ADVANTAGE - Provides a simple, relatively, low-cost process for the prodn. of (I) without the disadvantages of prior-art methods (i.e. long reaction times, special techniques for removing solvent after the reaction).

Dwg. 0/0

Title Terms: URETEDIONE; GROUP; CONTAIN; POLY; ADD; PRODUCT; PREPARATION; USEFUL; PAINT; COMPRISE; CONTINUOUS; REACT; POLY; ISOCYANATE; URETEDIONE; DIOL; OPTION; MONO; ALCOHOL; AMINE; ABSENCE; SOLVENT

Derwent Class: A25; G02

International Patent Class (Main): C08G-018/79

International Patent Class (Additional): B29B-007/06; B29B-007/20;  
B29C-047/40; C07D-229/00; C08G-018/02; C08G-018/08; C08G-018/32;  
C08G-018/80; C09D-005/03; C09D-005/46; C09D-175/04

File Segment: CPI

Corresponds to US 2002/0062000



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



11) Veröffentlichungsnummer: **0 669 354 A1**

12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21) Anmeldenummer: 94120893.6

51) Int. Cl. 6: **C08G 18/79, C08G 18/80,  
C07D 229/00**

22) Anmeldetag: 29.12.94

30) Priorität: 28.02.94 DE 4406445

71) Anmelder: **HÜLS AKTIENGESELLSCHAFT**

33) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
30.08.95 Patentblatt 95/35

D-45764 Marl (DE)

34) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL

72) Erfinder: **Gras, Rainer, Dr.**  
Im Ostholt 49 a  
D-44879 Bochum (DE)  
Erfinder: **Brandt, Siegfried, Dr.**  
An der Mühlenstege 35  
D-45721 Haltern (DE)  
Erfinder: **Behrendt, Klaus**  
Schüchtermannstrasse 133  
D-44628 Herne (DE)  
Erfinder: **Herda, Silvia**  
Grenzweg 10  
D-44623 Herne (DE)

54) **Verfahren zur Herstellung von uretdiongruppenhaltigen Polyadditionsprodukten und deren Verwendung in Polyurethan-Lacksystemen.**

57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von uretdiongruppenhaltigen Polyadditionsprodukten auf der Basis von Polyisocyanat-Uretdionen mit mindestens zwei freien Isocyanatgruppen, Diolen sowie ggf. Monoalkoholen oder Monoaminen, wobei die uretdiongruppenhaltigen Polyadditionsprodukte lösemittelfrei und kontinuierlich hergestellt werden. Die Reaktion erfolgt in einem Intensivknete/Extruder.

Ferner betrifft die Erfindung die Verwendung der uretdiongruppenhaltigen Polyadditionsprodukte für PUR-Pulverlacke und lösemittelhaltige Einkomponenten-Einbrennlacke.

EP 0 669 354 A1

Die Erfindung betrifft ein neues, einfaches Verfahren zur Herstellung von uretdiongruppenhaltigen Polyisocyanaten sowie ihre Verwendung in licht- und wetterstabilen Polyurethan (PUR)-Lacksystemen, insbesondere in PUR-Pulverlacken.

In der DE-OS 30 30 572 werden ein Verfahren zur Herstellung von uretdiongruppenhaltigen Polyadditionsprodukten sowie die danach hergestellten Produkte vorgestellt. Dabei handelt es sich um Reaktionsprodukte aus dem isocyanuratfreien Uretdion (UD) des 3-Isocyanatomethyl-3.5.5-trimethylcyclohexylisocyanats (Isophorondiisocyanat, IPDI) - herstellbar gemäß der DE-OS 30 30 513 oder DE-OS 37 39 549 - und Diolen sowie ggf. Monoalkoholen oder -aminen. Die Reaktion kann in Substanz oder auch in Gegenwart geeigneter Lösemittel erfolgen. In der Praxis sind bisher marktrelevante Verkaufsmengen dieser Vernetzerklasse ausschließlich in geeignetem Lösemittel unter schonenden Bedingungen, bei ca. 60 °C, produziert worden, um die thermische Ringspaltung während der Synthese zu vermeiden. Die Herstellung in Substanz ist bisher über den Labormaßstab nicht hinaus gekommen, da sich in Abhängigkeit von der Vernetzer-Molmasse im Laufe der Reaktion ein hohes Viskositätsniveau aufbaut; Temperaturerhöhung als Maßnahme zur Viskositätsregulierung ist, wie in der DE-OS 30 30 572 angeführt, limitiert. Die technische Realisierung der lösemittelfreien Herstellung uretdiongruppenhaltiger Polyadditionsprodukte ist bisher nicht gelungen, obwohl es an entsprechenden Versuchen nicht gefehlt hat, diese Problematik zu lösen. Die Produktion im Lösemittel hat nicht nur den Nachteil, daß das oder die Lösemittel nachträglich wieder entfernt werden müssen, sondern es sind auch lange Reaktionszeiten sowie aufwendige, spezielle Technologien zur Lösemittelentfernung erforderlich; das Befreien der Reaktionsprodukte vom Lösemittel erfolgt unter Vakuum bei ca. 120 °C unter Einsatz von Dünnenschichtern, Filmtrudern oder Extrudern. Dadurch werden hohe Verfahrenskosten verursacht.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein weniger aufwendiges, einfaches Verfahren zur Herstellung uretdiongruppenhaltiger Polyisocyanate für die Formulierung von PUR-Lacksystemen zur Verfügung zu stellen, welches die genannten Nachteile nicht aufweist.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß die Umsetzung von Polyisocyanat-Uretdion mit Diolen sowie ggf. mit Monoalkoholen oder -aminen in Substanz, also lösemittelfrei, kontinuierlich in einem Intensiv-Mischer durchgeführt werden kann, wenn bestimmte Verfahrensbedingungen eingehalten werden.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von uretdiongruppenhaltigen Polyadditionsprodukten auf Basis von Polyisocyanat-Uretdion mit mindestens zwei freien Isocyanatgruppen, Diolen sowie ggf. Monoalkoholen oder -aminen, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß die uretdiongruppenhaltigen Polyadditionsprodukte lösemittelfrei und kontinuierlich hergestellt werden.

Das Prinzip des Verfahrens besteht darin, daß die Umsetzungsprodukte kontinuierlich in einem Intensivkneter, einem Ein- oder Mehrschneckenkneter, insbesondere in einem Zweischnckenextruder kurzzeitig auf - für uretdiongruppenhaltige Polyisocyanate ungewöhnliche, für die lösemittelfreie Herstellung jedoch notwendige - hohe Temperaturen erhitzt werden können.

Überraschend war es, daß die Synthesetemperaturen auch mehr als 120 °C, bis 190 °C, betragen können. Diese Temperaturen liegen bereits deutlich im Rückspaltbereich für Uretdione, so daß dadurch hohe freie Isocyanatgehalte bzw. unkontrollierte Reaktionsverläufe zu erwarten wären. Das war jedoch nicht der Fall.

Die Temperaturen im Intensivkneter bzw. Zweischnckenextruder können bis 190 °C, vorzugsweise bis 180 °C, und insbesondere bis 170 °C betragen.

Weiterhin von prinzipieller Natur ist, daß die kurzzeitige thermische Belastung ausreicht, um die Reaktionspartner homogen zu mischen und dabei vollständig oder weitgehendst umzusetzen. Anschließend wird entsprechend der Gleichgewichtseinstellung gezielt abgekühlt und, falls erforderlich, der Umsatz vervollständigt.

Die Intensivkneter ermöglichen durch geeignete Bestückung der Mischkammern bzw. Zusammenstellung der Schneckengeometrie intensive rasche Durchmischung und hochviskose Produktströme bei gleichzeitigem intensiven Wärmeaustausch. Andererseits ist auch eine gleichmäßige Durchströmung in Längsrichtung mit möglichst einheitlicher Verweilzeit gewährleistet. Außerdem muß eine unterschiedliche Temperierung in den einzelnen Gerätegehäusen oder -abschnitten möglich sein.

Die Umsetzungsprodukte werden dem Intensivkneter in getrennten Produktströmen zudosiert, bei mehr als zwei Produktströmen können diese auch gebündelt zugeführt werden. Diole und/oder Monoalkohole/-amine und/oder Katalysatoren und/oder andere übliche Lack-Zuschlagsstoffe wie Verlaufmittel und Stabilisatoren können zu einem Produktstrom zusammengefaßt werden; ebenso Polyisocyanat-UD und solche, die gegenüber Isocyanatgruppen inert sind: Katalysatoren, und entsprechend obengenannte Lack-Zuschlagsstoffe.

Ferner kann die Eintrittsstelle der Produktströme in der Reihenfolge variabel und zeitlich versetzt gehandhabt werden.

Zur nachträglichen gezielten Abkühlung können eingesetzt werden: Rohrbündel, Rohrschlangen, Kühlwalzen, Luftförderer und speziell Transportbänder aus Metall, wobei Temperaturzonen einstellbar sein sollten. Ggf. kann die nachträgliche gezielte Abkühlung in dem Reaktionsteil integriert sein in Form einer mehrgehäusigen Ausführungsform wie bei Extrudern oder Conterna-Maschinen.

5 Die Konfektionierung wird je nach Viskosität des den Schneckenextruder und/oder die Nachreaktionszone verlassenden Produkts zunächst durch weitere Abkühlung mittels entsprechender vorgenannter Gerätschaften auf eine zur späteren Absackung/Silierung hinreichende Temperatur eingeleitet, wobei der Absackung eine Zerkleinerung vorgeschaltet ist. Während des Abkühlens kann an geeigneter Stelle eine Vorprägung des bevorzugt bandförmig anfallenden Produkts erfolgen, die eine nachfolgende Zerkleinerung 10 in eine gewünschte Partikelgröße bzw. Granulatform mittels Walzenbrecher, Stiftmühle, Hammermühle oder ähnlichem vorbereitet und erleichtert sowie den Staubanfall vermindert. Bei Anwendung eines Kühlwalzenstuhls lässt sich diese Vorprägung damit kombinieren und der nachfolgend anfallende Staubanteil unmittelbar rückführen und wieder in das Produkt einarbeiten.

Überraschenderweise unterscheiden sich die in bekannter Weise in geeigneten Lösemitteln unter 15 schonenden Bedingungen hergestellten Vernetzer im Hinblick auf die erfinderisch synthetisierten Vernetzer bezüglich der physikalischen und chemischen Kenndaten sowie der lacktechnischen Eigenschaften nur innerhalb der Fehlertoleranzen.

Als Ausgangsverbindungen für die erfindungsgemäß synthetisierten Produkte können sowohl die Uretdione der Diisocyanate verwendet werden bzw. Uretdione, hergestellt aus zwei verschiedenen Diisocyanaten, sogenannte "gemischte" Dimerivate (Uretdione), als auch Gemische von Uretdionen. Die Diisocyanate im Sinne der vorliegenden Erfindung sind: aliphatische, (cyclo)aliphatische und araliphatische Diisocyanate, wie sie z. B. in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band 14/2, S. 61 - 70 und dem Artikel von W. Siefken in Justus Liebigs Annalen der Chemie 562, S. 75 - 136, beschrieben werden, wie 1,4-Tetramethylendiisocyanat, 1,6-Hexamethylendiisocyanat (HDI), Methyl-pentamethylendiisocyanat, 2,2,4-(2,4,4)-Trimethyl-1,6-hexamethylendiisocyanat (TMDI), Cyclohexan-1,3- und 1,4-diisocyanat, 3-Isocyanato-methyl-3,5,5-trimethylcyclohexylisocyanat [Isophorondiisocyanat (IPDI)], Hexahydroduroldi-isocyanat, 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan (HMDI), m- oder p-Tetramethylxylylendiisocyanat (TMXDI) sowie Hexahydroxylylendiisocyanat-1,4 und -1,3. Besonders geeignet ist das Uretdion des Isophorondiisocyanats. Die Herstellung der Diisocyanat-Uretdione erfolgt nach bekannten Methoden der Isocyanatchemie.

30 Zur Herstellung der uretdiongruppenhaltigen Polyadditionsprodukte werden Diole verwendet. Beispiele für derartige zweiwertige Alkohole sind: Ethylenglykol (E), Propylenglykol, wie 1,2- und 1,3-Propandiol, 2-Methylpropandiol-1,3 (MP), 2,2-Dimethylpropandiol-1,3 (NPG) Butandiol-1,4 (B), Diethylenglykol (DEG), Hexandiol (HD), Oktandiol 1,8, 3-Methylpentandiol (Pm), 2,2,4(2,4,4)-Trimethylhexandiol (TMH-d), Dodecan-diol-1,12, Oktadecandiol-1,18, Hydroxypivalinsäureneopentylglykolester (Eg), trans- und cis-1,4-Cyclohexan-dimethanol (DMC).

Für die erfinderisch zu synthetisierenden uretdiongruppenhaltigen Polyadditionsprodukte liegt für die Polyisocyanat-Uretdion/Diol-Reaktion ein OH/NCO-Verhältnis von 0,5 bis 1,5 : 1 zugrunde, wobei ggf. die verbleibenden freien NCO-Gruppen total oder partiell mit Monoalkoholen oder -aminen umgesetzt werden.

40 Geeignete einwertige Alkohole sind: Methanol (M), Ethanol (Et), n- oder i-Propanol, n-Butanol, 2-Ethyl-hexanol (EH), n-Decanol, Cyclohexanol. Als Monoamine eignen sich: n-Propylamin, n-Butylamin, n-Hexylamin, Dibutylamin (DBA), Dicyclohexylamin.

Zur Beschleunigung der Isocyanatpolyadditionsreaktion können Katalysatoren eingesetzt werden. Geeignet sind organische Zinn-II- und Zinn-IV-Verbindungen, wie Zinn-II-acetat, Zinn-II-octoat, Zinn-II-laurat, Dibutylzinn-dilaurat (DBTL), Dibutylzinn-diacetat, Dibutylzinnmaleat oder Diethylzinn-diacetat oder Zinkoctoat 45 sowie andere bekannte und in der Isocyanatchemie übliche Verbindungen. Die Katalysatorkonzentration liegt zwischen 0,01 und 2 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,05 und 1 Gew.-% bezogen auf das Endprodukt.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäß hergestellten uretdiongruppenhaltigen Polyadditionsprodukte zur Formulierung lagerstabilier, hitzhärtbarer PUR-Pulverlacke und lösemittelhaltiger Einkomponenten-PUR-Einbrennlacke.

50 Als Reaktionspartner für PUR-Pulverlacke kommen Verbindungen infrage, welche solche funktionellen Gruppen tragen, die sich mit Isocyanatgruppen während des Härtungsprozesses in Abhängigkeit von der Temperatur und Zeit umsetzen, z. B. Hydroxyl-, Carboxyl-, Mercapto-, Amino-, Urethan- und (Thio)-Harnstoffgruppen. Als Polymere können Polymerisate, Polykondensate und Polyadditionsverbindungen eingesetzt werden.

Bevorzugte Komponenten sind in erster Linie Polyether, Polythioether, Polyacetale, Polyesteramide, Epoxidharze mit Hydroxylgruppen im Molekül, Aminoplaste und ihre Modifizierungsprodukte mit polyfunktionalen Alkoholen, Polyazomethine, Polyurethane, Polysulfonamide, Melaminabkömmlinge, Celluloseester

und -ether, teilweise verseifte Homo- und Copolymerisate von Vinylestern, insbesondere aber Polyester und Acrylatharze.

Die einzusetzenden hydroxylgruppenhaltigen Polyester haben eine OH-Funktionalität von 2,5 bis 5, bevorzugt von 3 bis 4,2, ein mittleres Molekulargewicht von 1 800 bis 5 000, bevorzugt von 2 300 bis 4 500, eine OH-Zahl von 25 bis 180 mg KOH/g, bevorzugt von 30 bis 140 mg KOH/g, eine Viskosität von < 80 000 mPa·s, bevorzugt von < 60 000 mPa·s, besonders bevorzugt von < 40 000 mPa·s bei 160 °C und einem Schmelzpunkt von ≥ 70 °C bis ≤ 120 °C, bevorzugt von 75 °C bis 100 °C.

Für die Herstellung von Polyesterern bevorzugte Carbonsäuren können aliphatischer, cycloaliphatischer, aromatischer und/oder heterocyclischer Natur sein und gegebenenfalls durch Halogenatome substituiert und/oder ungesättigt sein. Als Beispiele hierfür seien genannt: Bernstein-, Adipin(As), Kork-, Azelain, Sebacin-, Phthal-, Terephthal- (Ts), Isophthal-(Is), Trimellit-, Pyromellit-, Tetrahydrophthal-, Hexahydrophthal-, Hexahydroterephthal-, Di- und Tetrachlorphthal-, Endomethylentetrahydrophthal-, Glutar-, Malein- und Fumarsäure bzw. - soweit zugänglich - deren Anhydride, Terephthalsäuredimethylester (DMT), Terephthalsäure-bis-glykolester, weiterhin cyclische Monocarbonsäuren wie Benzoësäure, p-tert.-Butylbenzoësäureoder 15 Hexahydrobenzoësäure.

Als mehrwertige Alkohole kommen z. B. Ethylenglykol, Propylenglykol-1.2 und -1.3, Butylenglykol-1.4 und -2.3, Di-β-hydroxyethylbutandiol, Hexandiol-1.6, Octandiol-1.8, Neopentylglykol, Cyclohexandiol, Bis-(1.4-hydroxymethyl)-cyclohexan, 2,2-Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-propan, 2,2-Bis-[4-(β-hydroxyethoxy)-phenylpropan, 2-Methyl-propandiol-1.3, 3-Methyl-pentandiol-1.5, 2,2.4(2.4.4)-Trimethylhexandiol-1.6, Glycerin, 20 Trimethylolpropan, Trimethylolethan, Hexantriol-1.2.6, Butantriol-1.2.4, Tris-(β-hydroxyethyl)-isocyanurat, Pentaerythrit, Mannit und Sorbit sowie Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Dipropylenglykol, Polypropylenglykole, Polybutylenglykole, Xylylenglykol und Hydroxypivalinsäureneopentylglykolester, infrage.

Auch Mono- und Polyester aus Lactonen, z. B.  $\epsilon$ -Caprolacton oder Hydroxycarbonsäuren, z. B. 25 Hydroxypivalinsäure,  $\Omega$ -Hydroxydecansäure,  $\Omega$ -Hydroxycapronsäure, können eingesetzt werden. Polyester aus den obengenannten Polycarbonsäuren bzw. deren Derivaten und Polyphenolen, wie Hydrochinon, Bisphenol-A, 4,4'-Dihydroxybiphenyl oder Bis-(4-hydroxyphenyl)-sulfon; Polyester der Kohlensäure, die aus Hydrochinon, Diphenylopropan, p-Xylylenglykol, Ethylenglykol, Butandiol oder Hexandiol-1.6 und anderen Polyolen durch übliche Kondensationsreaktionen, z. B. mit Phosgen oder Diethyl- bzw. Diphenylcarbonat, 30 oder aus cyclischen Carbonaten wie Glykolcarbonat oder Vinylidencarbonat, durch Polymerisation in bekannter Weise erhältlich sind; Polyester der Kieselzsäure, Polyester der Phosphorsäure, z. B. aus Methan-, Ethan-,  $\beta$ -Chlorethan-, Benzol- oder Styrolphosphorsäure-, -phosphorsäurechlorid oder -phosphorsäureester und Polyalkoholen oder Polyphenolen der obengenannten Art; Polyester der Borsäure; Polysiloxane, wie z. B. die durch Hydrolyse von Dialkylchlorosilanen mit Wasser und nachfolgende Behandlung mit 35 Polyalkoholen, die durch Anlagerung von Polysiloxandihydriden an Olefinen, wie Alkylalkohol oder Acrylsäure, erhältlichen Produkte.

Bevorzugte Polyester sind z. B. auch die Reaktionsprodukte von Polycarbonsäuren und Glycidylverbindungen, wie sie z. B. in der DE-OS 24 10 513, beschrieben sind.

Beispiele für Glycidylverbindungen, die verwendet werden können, sind Ester des 2,3-Epoxy-1-40 propanols mit monobasischen Säuren, die 4 bis 18 Kohlenstoffatome haben, wie Glycidylpalmitat, Glycidyl-laurat und Glycidylstearat, Alkylenoxide mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen, wie Butylenoxid und Glycidylether, wie Octylglycidylether.

Als Dicarbonsäuren können bei diesem Verfahren sämtliche unter II im folgenden aufgeführte Polycarbonsäuren verwendet werden, Monocarbonsäuren, welche beispielsweise unter III aufgeführt sind, können 45 ebenfalls eingesetzt werden.

Bevorzugte Komponenten sind auch monomere Ester, z. B. Dicarbonsäure-bis-(hydroxy(alkohol)ester, Monocarbonsäureester von mehr als zweiwerten

Polyolen und Oligoester, die durch Kondensationsreaktionen aus in der Lackchemie üblichen Rohstoffen hergestellt werden können. Als solche sind z. B. anzusehen:

- 50 I. Alkohole mit 2 bis 24, vorzugsweise 2 bis 10 C-Atomen, und 2 bis 6 an nicht-aromatischen C-Atomen gebundenen OH-Gruppen, z. B. Ethylenglykol, Propylenglykol, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Butandiole, Neopentylglykol, Hexandiole, Hexantriole, Perhydrobisphenol, Dimethylolcyclohexan, Glycerin, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Mannit;
- II. Di- und Polycarbonsäuren mit 4 bis 36 C-Atomen und 2 bis 4 Carboxylgruppen sowie deren 55 veresterungsfähige Derivate, wie Anhydride und Ester, z. B. Phthalsäure(anhydrid), Isophthalsäure, Terephthalsäure, Alkyltetrahydrophthalsäure, Endomethylentetrahydrophthalsäureanhydrid, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Dimerfettsäuren, Trimellitsäure, Pyromellitsäure, Azelainsäure;

III. Monocarbonsäuren mit 6 bis 24 C-Atomen, z. B. Caprylsäure, 2-Ethylhexansäure, Benzoësäure, p-tert.-Butylbenzoësäure, Hexahydrobenzoësäure, Monocarbonsäuregemische natürlicher Öle und Fette, wie Cocosfettsäure, Sojaölfettsäure, Ricinenfettsäure, hydrierte und isomerisierte Fettsäuren, wie "Konjuvandol"-Fettsäure sowie deren Gemische, wobei die Fettsäuren auch als Glyceride einsetzbar sind und unter Umesterung und/oder Dehydratisierung umgesetzt werden können;

5 IV. einwertige Alkohole mit 1 bis 18 C-Atomen, z. B. Methanol, Ethanol, Isopropanol, Cyclohexanol, Benzylalkohol, Isodecanol, Nonanol, Octanol, Oleylalkohol.

10 Die Polyester können auf an sich bekannte Weise durch Kondensation in einer Inertgasatmosphäre bei Temperaturen von 100 bis 260 °C, vorzugsweise 130 bis 220 °C, in der Schmelze oder in azeotroper Fahrweise gewonnen werden, wie es z. B. in Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl), Bd. 14/2, 1 - 5, 21 23, 40 44, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1963 oder bei C. R. Martens, Alkyd Resins, 51 - 59, Reinhold Plastics Appl. Series, Reinhold Publishing Comp., New York, 1961, beschrieben ist.

15 Bevorzugte Acrylatharze, welche als OH-Komponente verwendet werden können, sind Homo- oder Copolymerisate, wobei z. B. folgende Monomere als Ausgangsprodukte gewählt werden können: Ester der Acrylsäure und Methacrylsäure mit zweiwertigen, gesättigten, aliphatischen Alkoholen mit 2 bis 4 C-Atomen, wie z. B. 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat, 4-Hydroxybutylacrylat und die entsprechenden Methacrylsäureester; Acrylsäure und Methacrylsäurealkylester mit 1 bis 18 C-Atomen in der Alkoholkomponente, wie z. B. Methacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, Isopropylacrylat, n-Butylacrylat, tert-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Stearylacrylat und die entsprechende Methacrylsäureester; Acrylsäure- und Methacrylsäurecyclohexylester; Acrylnitril und Methacrylnitril, Acrylamid und Methacrylamid; N-Methoxymethyl(meth)acrylsäureamid.

20 Besonders bevorzugte Acrylatharze sind Copolymeren aus

a. 0 bis 50 Gew.-% Ester der Acryl- oder Methacrylsäure mit zwei oder mehrwertigen Alkoholen, wie Butandiol-(1,4)-monoacrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat; ferner Vinylglykol, Vinylthioethanol, Allylalkohol, Butandiol-1,4-monovinylether;

25 b. 5 bis 95 Gew.-% Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit einwertigen Alkoholen, die 1 bis 12 Kohlenwasserstoffatome enthalten, wie z. B. Methylmethacrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat oder 2-Ethylhexylacrylat;

c. 0 bis 50 Gew.-% aromatische Vinylverbindungen, wie Styrol, Methylstyrol oder Vinyltoluol;

30 d. 0 bis 20 Gew.-% andere Monomere mit funktionellen Gruppen, wie z. B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Itaconsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Maleinsäureanhydrid, Maleinsäurehalbester, Acrylamid, Methacrylamid, Acrylnitril oder N-Methylol(meth)acrylamid sowie Glycidyl(meth)acrylat, wobei der Anteil der Gruppe a. und/oder b. mindestens 5 Gew.-% betragen.

35 Die Acrylatharze können nach den üblichen Methoden hergestellt werden, also durch Lösungs-, Suspensions-, Emulsions- oder Fällungspolymerisation; bevorzugt aber durch Substanzpolymerisation, die ihrerseits mittels UV-Licht initiiert werden kann.

40 Als weitere Polymerisationsinitiatoren werden die üblichen Peroxide oder Azoverbindungen, wie z. B. Dibenzoylperoxid, tert.-Butylperbenzoat oder Azodiisobutyronitril verwendet. Das Molekulargewicht kann z. B. mit Schwefelverbindungen, wie tert.-Dodecylmercaptan, geregelt werden.

45 Bevorzugte Polyether können z. B. durch Polyaddition von Epoxiden, wie Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Trimethylenoxid, 3,3-Bis-(chlormethyl)-oxacyclobutan, Tetrahydrofuran, Styroloxid, dem Bis-(2,5)-epoxypropylether des Diphenylopropans oder Epichlorhydrin mit sich selbst, z. B. in Gegenwart von  $\text{BF}_3$ , oder durch Anlagerung dieser Epoxide, gegebenenfalls im Gemisch oder nacheinander, an Startkomponenten mit reaktionsfähigen Wasserstoffatomen, wie Alkohole oder Amine, z. B. Wasser, Ethylenglykol, Propylen glykol-(1,3) oder -(1,2), Pentamethylenglykol, Hexandiol, Decamethylenglykol, Trimethylolpropan, 4,4'-Dihydroxydiphenylpropan, Anilin, Ammoniak, Ethanolamin, Ethylendiamin, Di( $\beta$ -hydroxypropyl)-methylamin, Di( $\beta$ -hydroxyethyl)-anilin, Hydrazin sowie auch hydroxyalkylierten Phenolen, wie z. B. Di-( $\beta$ -hydroxyethoxy)-resorcin, hergestellt werden.

50 Ebenso können hydroxylgruppenhaltige Polyurethane und/oder Polyharnstoffe eingesetzt werden. Als Polyhydroxylverbindungen können selbstverständlich auch Gemische mehrerer Stoffe eingesetzt werden.

55 Das Mischungsverhältnis von hydroxylgruppenhaltigen Polymeren und Isocyanatkomponente wird in der Regel so gewählt, daß auf eine OH-Gruppe 0,6 - 1,2, bevorzugt 0,8 - 1,1, ganz besonders bevorzugt 1,0, freie und/oder blockierte NCO-Gruppen kommen.

Die Isocyanatkomponente wird für die Herstellung von PUR-Pulverlacken mit dem geeigneten hydroxylgruppenhaltigen Polymeren und gegebenenfalls Katalysatoren sowie Pigmenten, Füllstoffen und Verlaufmitteln, z. B. Siliconöl, Acrylatharzen, gemischt und in der Schmelze homogenisiert. Dies kann in geeigneten Aggregaten, wie z. B. beheizbaren Knetern, vorzugsweise jedoch durch Extrudieren, erfolgen, wobei

Temperaturobergrenzen von 130 bis 140 °C nicht überschritten werden sollten. Die extrudierte Masse wird nach Abkühlen auf Raumtemperatur und nach geeigneter Zerkleinerung zum sprühfertigen Pulver vermahlen. Das Auftragen des sprühfertigen Pulvers auf geeignete Substrate kann nach den bekannten Verfahren, wie z. B. durch elektrostatisches Pulversprühen, Wirbelsintern, elektrostatisches Wirbelsintern, erfolgen.

5 Nach dem Pulverauftrag werden die beschichteten Werkstücke zur Aushärtung 60 bis 10 Minuten auf eine Temperatur von 160 bis 220 °C, vorzugsweise 30 bis 10 Minuten bei 180 bis 210 °C, erhitzt.

Die Isocyanatkomponente kann zur Herstellung lösemittelhaltiger PUR-Einkomponenten-Einbrennlacke in hierfür geeigneten Lösemitteln gelöst und mit dem für diesen Anwendungsbereich geeigneten hydroxylgruppenhaltigen Polyester homogenisiert und in bekannter Weise mit den vorgenannten Zuschlagstoffen 10 formuliert werden. Für die erfindungsgemäß hergestellten Einkomponenten-Einbrennlacke geeignete Lösemittel sind solche, deren unterer Siedepunkt bei etwa 100 °C liegt. Die obere Grenze des Siedepunktes des Lösemittels ist von den jeweiligen Einbrenntemperaturen abhängig. Wenn man bei höheren Temperaturen einbrennt, müssen die Siedepunkte der zu verwendenden Lösemittel bei höheren Temperaturen liegen. Als Lösemittel kommen unter anderem folgende in Frage: Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Toluol, Xylool, 15 SOLVESSO® 100, 150 und 200 (Aromatengemische der Firma Esso), Tetralin, Decalin, Ester, wie z. B. Essigsäurebutylester und -hexylester, Ethylglykolacetat, Butylglykolacetat, Methoxypropylacetat (MOP-A), usw., Ketone, wie z. B. Methylisobutylketon, Diisobutylketon, Isophoron. Die genannten Lösemittel können auch als Gemische eingesetzt werden.

Die PUR-Einkomponenten-Einbrennlacke eignen sich insbesondere für die Applikation auf Metalloberflächen, aber auch auf Gegenständen aus anderen Materialien, wie Glas oder Kunststoff. Die erfindungsgemäß hergestellten Lacke finden auch Anwendung in der Coil-Coating-Lackierung für witterungsbeständige Ein- und Zweischichtlackierungen. Der Auftrag der lösemittelhaltigen, gegebenenfalls pigmentierten Lacksysteme erfolgt durch Rakeln, Rollen, Spritzen, Gießen etc.. Die Härtung der erfindungsgemäßen Einkomponenten-PUR-Einbrennlacke erfolgt - je nach Anwendung - in einem Temperaturbereich von 160 bis 350 °C, vorzugsweise zwischen 180 bis 300 °C, in einer Zeit von 30 Minuten bis 30 Sekunden. Die Lackfilme weisen hervorragende lacktechnische Eigenschaften, insbesondere Flexibilität und Wetterbeständigkeit auf.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird nachfolgend anhand von Beispielen beschrieben. Die Dosierung der Reaktionskomponente wird dabei nicht näher behandelt, sie erfolgt mit Hilfe der üblichen Dosierpumpen bzw. Bandwaagen.

30 A Herstellung der erfindungsgemäßen Verfahrensprodukte

Allgemeine Herstellvorschrift

In die Einzugsgehäuse eines Doppelschneckenextruders wurde das aus IPDI hergestellte Uretdion mit einer Temperatur von 60 bis 110 °C eingespeist, wobei gleichzeitig das Diol, das Diolgemisch oder das Diol-Monoalkoholgemisch mit einer Temperatur von 25 bis 110 °C zudosiert wurde. Die OH-Komponente 35 bzw. das Uretdion enthielt ggf. die erforderliche Katalysatormenge, bezogen auf das Endprodukt.

Der eingesetzte Extruder setzt sich aus zehn Gehäusen, die über fünf Heizzonen thermisch gesteuert werden, zusammen. Die Temperaturen der Heizzonen werden wie folgt eingestellt: 1. Zone 60 - 180 °C, 2. Zone 60 - 170 °C, 3. Zone 60 - 150 °C, die 4. Zone 80 - 150 °C und die 5. Zone 70 - 150 °C.

40 Alle Temperaturen stellen Soll-Temperaturen dar; die Temperaturinstellung in den Knetergehäusen erfolgt durch elektrische Heizung und pneumatische Kühlung. Das Düselement wird mittels Ölthermostat beheizt.

Die Drehzahl der Doppelschnecke, die auf der Gesamtlänge aus Förder- und Knetelementen aufgebaut war, beträgt 50 bis 380 Upm.

45 Das Mengenverhältnis der Reaktanten war dabei so eingestellt, daß das OH/NCO-Verhältnis von 1 : 0,5 bis 1,5, im allgemeinen 1 : 1, beträgt. Das Diol/Monoalkoholgemisch war folgendermaßen eingestellt: 1,75 - 2 : 1.

Das Reaktionsprodukt, das in einer Menge von 10 bis 180 kg/h anfällt, wurde entweder abgekühlt, anschließend zerkleinert oder formiert und abgesackt oder bereits die Schmelze formiert, abgekühlt und abgesackt.

50 Die physikalischen und chemischen Kenndaten der auf diese Weise erfinderisch hergestellten Beispiele sind in der Tabelle 1 zusammengefaßt.

Die eingesetzten Uretdion-Polyisocyanate hatten folgende Kenndaten:

IPDI-UD NCO-Gehalt

55 frei: 16,8 - 18,5 Gew.-%

gesamt: 37,0 - 37,7 Gew.-%

HDI-UD NCO-Gehalt

frei: 20 - 21,5 Gew.-%

gesamt: 35,5 - 37,8 Gew.-%

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50

Tabelle 1. Uretidiongruppenhaltige Polyadditionsprodukte

Beispiel	Zusammensetzung in mol			Chemische und physikalische Kenndaten		
	Polyisocyanat	Diol	Monoalkohol	NCO-Gehalt	Schmelzbereich	Glasumwandlungs-temperatur
A	Uretidion			frei gesamt	°C	°C
1	3 (IPDI)	2 B		4,4	21,9	85 - 89
2	5 (IPDI)	4 B		2,3	19,1	103 - 109
3	4 (IPDI)	5 B		0	10,9	116 - 118
4	4 (IPDI)	3 HD		3,1	19,9	75 - 100
5	4,5 (IPDI)	3,5 Pm		2,5	18,8	76 - 84
6	5 (IPDI)	4 MP		2,5	19,2	78 - 83
7	4,5 (IPDI)	3,5 E		2,6	19,9	100 - 107
8	4,5 (IPDI)	3,5 EG		2,5	16,2	87 - 91
9	4 (IPDI)	3 DMC		2,7	18,7	85 - 93
10	4,5 (IPDI)	3,5 B	1 EH	1,1	17,9	89 - 94
11	4,5 (IPDI)	3,5 B	2 EH	0,5	16,3	107 - 114
12	4 (IPDI)	3 EG	2 M	0,4	14,6	102 - 108
13	4,5 (IPDI)	3,5 E	2 EH	0,4	16,6	86 - 92
14	4 (IPDI)	3 B	2 M	0,5	16,9	111 - 121
15	4,5 (IPDI)	3,5 MP	2 EH	0,6	16,1	95 - 99
16	4,5 (IPDI)	3,5 B	2 Et	0,5	16,8	108 - 113
17	4,5 (IPDI)	3,5 HD	2 EH	0,6	16,0	100 - 108
18	4,5 (IPDI)	3,5 B	2 DBA	0	15,5	115 - 126
19	4 (IPDI)	3,5 E	2 EH	0,5	16,8	107 - 116
20	4 (IPDI)	3,5 B	2 Et	0,7	17,0	102 - 109
	0,5 (HDI)					57 - 65

B Polyolkomponente

Allgemeine Herstellungsvorschrift

5 Die Ausgangskomponenten - Terephthalsäure (Ts) und/oder Isophthalsäure (Is) und/oder Dimethylterephthalat (DMT), Hexandiol-1,6 (HD) und/oder Neopentylglykol (NPG) und/oder 1,4-Dimethylolcyclohexan (DMC) und/oder 2,2,4(2,4,4)-Trimethylhexandiol (TMH-d) und Trimethylolpropan (TMP) - werden in einen Reaktor gegeben und mit Hilfe eines Ölbades erwärmt. Nachdem die Stoffe zum größten Teil aufgeschmolzen sind, werden bei einer Temperatur von 160 °C 0,05 Gew.-% Di-n-butylzinnoxid als Katalysator zugesetzt. Die erste Methanolabspaltung tritt bei einer Temperatur von ca. 170 °C auf. Innerhalb 6 bis 8 h wird die Temperatur auf 200 bis 230 °C erhöht und innerhalb weiterer 12 bis 15 h die Reaktion zu Ende geführt. Der Polyester wird auf 200 °C abgekühlt und durch Anlegen von Vakuum (1,33 mbar) innerhalb 30 bis 45 min weitgehend von flüchtigen Anteilen befreit. Während der gesamten Reaktionszeit wird das Sumpfprodukt gerührt und ein schwacher N<sub>2</sub>-Strom durch das Reaktionsgemisch geleitet.

10 Folgende Tabelle gibt die Polyesterzusammensetzungen und die entsprechenden physikalischen und chemischen Kenndaten wieder.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

## Polyester

Tabelle 2

Bei- spiel	Ausgangskomponenten						Chemische und physikalische Kenndaten				
	B	Ts Mol	DMT Mol	HD Mol	NPG Mol	DMC Mol	TMP Mol	OH-Zahl mg KOH/g	Säurezahl mg KOH/g	Schmelz- bereich	DTA* °C
1	10	10	6,25	10,5	2	2,9		55 - 60	3 - 4	75	50
2	Polyester der Hoechst AG ALFTALAT AN 739							55 - 60	2 - 3	70	50
3	9	9	3	13	3	1		52 - 55	2 - 4	73 - 75	50
4	IS		TMF- d.								10 000
	7	-	5	1	-	2	105 - 112	< 2	-	(-3) - (+9)	-

C Polyurethan-Pulverlacke

Allgemeine Herstellungsvorschrift

Die gemahlenen Produkte, Vernetzer, Polyester, Verlaufmittel ggf. Katalysator-Masterbatch, werden ggf. mit dem Weißpigment in einem Kollergang innig vermischt und anschließend im Extruder bei 80 bis 120 °C homogenisiert. Nach dem Erkalten wird das Extrudat gebrochen und mit einer Stiftmühle auf eine

Korngröße < 100  $\mu\text{m}$  gemahlen. Das so hergestellte Pulver wird mit einer elektrostatischen Pulverspritzanlage bei 60 KV auf entfettete, ggf. vorbehandelte Eisenbleche appliziert und in einem Umlufttrockenschrank bei Temperaturen zwischen 180 und 200 °C eingebrannt.

Verlaufmittel-Masterbatch

5 Es werden 10 Gewichtsprozent des Verlaufmittels - ein handelsübliches Copolymer von Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat - in dem entsprechenden Polyester in der Schmelze homogenisiert und nach dem Erstarren zerkleinert.

Katalysator-Masterbatch

10 Es werden 5 Gewichtsprozent des Katalysators - DBTL - in dem entsprechenden Polyester in der Schmelze homogenisiert und nach dem Erstarren zerkleinert.

Die Abkürzungen in den folgenden Tabellen bedeuten:

SD	= Schichtdicke in $\mu\text{m}$
HK	= Härte nach König (sec) (DIN 53 157)
HB	= Härte nach Buchholz (DIN 53 153)
ET	= Tiefung nach Erichsen (mm) (DIN 53 156)
GS	= Gitterschnittprüfung (DIN 53 151)
GG 20 $\cdot\ddagger$ GG 60 $\cdot\ddagger$	= Messung des Glanzes n. Gardner (ASTM-D 5233)
Imp rev.	= Impact reverse in $\text{g}\cdot\text{m}$

20

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle 3

Pigmentierte Pulverlacke												
Beispiel C	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Rezeptur								• o		o		• o
Vernetzer gem. A (Beispiel)	19,04 (2)	27,4 (3)	30,2 (5)	17,97 (8)	20,27 (10)	20,85 (10)	20,06 (10)	17,41 (10)	22,44 (11)	22,44 (11)	21,6 (11)	18,06 (11)
Polyester gem. B 1	-	-	69,8	-	-	79,15	-	82,59	-	77,56	-	-
Polyester gem. B 2	80,96	-	-	-	-	-	79,94	-	-	-	-	-
Polyester gem. B 3	-	72,6	-	82,03	79,73	-	-	-	-	-	-	78,4
Bemerkungen	Alle Formulierungen enthalten 40 Gew.-% TiO <sub>2</sub> (Weißpigment) sowie je 0,5 Gew.-% Verlaufsmittel und Benzoin, das OH/NCO-Verhältnis beträgt 1 : 1; o = 0,15 % DBTL • OH/NCO : 1 : 0,8											
Lack-Daten	SD	50-70	60-75	55-75	60-70	65-75	60-70	60-75	55-75	50-60	60-70	55-65
	HK	187	185	186	189	182	183	180	184	187	185	181
	HB	100	111	100	100	111	111	100	100	111	125	100
	GS	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	GG 60 °C	88	90	86	89	88	89	88	89	90	92	89
	ET	>10	>10	>10	>10	>10	>10	>10	>10	>10	>10	87
	Imp. rev.	806,4	>944,6	>944,6	806,4	806,4	806,4	>944,6	>944,6	>944,6	>944,6	>944,6
Bemerkungen	Härtungsbedingungen: 200 °C/15 Minuten (mit o) oder 20 Minuten											

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50

Tabelle 4

		Pigmentierte Pulverlacke													
		Beispiel C	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	
Rezeptur	Beispiel	o	•o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	
Vernetzer gem. A (Beispiel)	21,6 (11)	22,3 (13)	18,51 (13)	21,92 (16)	21,1 (16)	21,1 (16)	22,7 (17)	21,92 (17)	21,92 (17)	21,92 (17)	21,92 (17)	21,92 (19)	21,92 (19)	19,69 (19)	
Polyester gem. B 1	-	77,87	81,49	78,03	78,08	-	-	-	77,23	-	-	78,08	-	-	
Polyester gem. B 2	78,4	-	-	-	-	78,9	-	-	-	78,08	-	-	-	-	
Polyester gem. B 3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	80,31
Bemerkungen	Alle Formulierungen enthalten 40 Gew.-% $TiO_2$ (Weißpigment) sowie je 0,5 Gew.-% Verlaufflasmittel und Benzoin; das OH/NCO-Verhältnis beträgt 1 : 1; o = 0,15 % DBTL • OH/NCO : 1 : 0,8														
Lack-Daten		SD	60-70	50-60	60-65	70-80	60-75	70-80	60-70	50-65	55-70	60-75	70-80	60-70	
HK	185	185	189	183	179	178	181	178	180	184	184	177	179		
HB	111	111	111	100	100	100	100	100	100	111	100	111	100	100	
GS	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
GG 60 °C	86	89	89	91	90	89	88	88	93	90	88	88	90	0	
ET	> 10	> 10	> 10	> 10	> 10	> 10	> 10	> 10	> 10	> 10	> 10	> 10	> 10	> 10	
Imp. rev.	> 944,6	805,4	> 944,6	805,4	> 944,6	805,4	> 944,6	691,2	806,4	806,4	806,4	806,4	944,6	806,4	
Bemerkungen	Härtungsbedingungen: 200 °C/15 Minuten (mit o) oder 20 Minuten														

## D Polyurethan-Einkomponenten-Einbrennlacke

## I. Herstellung der Vernetzerlösung

600 Gew.-T. der gemäß A I oder A II hergestellten blockierten Polyisocyanat-Addukte wurden in 400 Gew.-T. Lösungsmittelgemisch unter Rühren bei 50 - 60 °C gelöst und die Auslaufzeit im DIN-4-Becher bei 20 °C oder im Rotations-Viskosimeter bei 25 °C bestimmt.

5 a) A 12  
(MOP-A/Solvesso 100 = 1 : 2) 10 500 mPa·s

b) A 3  
(MOP-A/Solvesso 100 = 1 : 2) 22 000 mPa·s

c) A 14  
(MOP-A/Solvesso 100 = 1 : 2) 45 500 mPa·s

d) A 11  
(MOP-A/Solvesso 100 = 1 : 2) 55 000 mPa·s

10 II. Herstellung der Polyesterlösung

15 600 Gew.-T. Polyester gemäß B 4 und B 5 wurden unter Rühren in 400 Gew.-T. Lösemittelgemisch bei 80 - 90 °C gelöst und die Auslaufzeit im DIN-4-Becher bei 20 °C bestimmt.

a) B 4  
(MOP-A/Solvesso 100 = 1 : 2) 410 Sekunden

15 III. Herstellung der PUR-Einkomponenten-Einbrennlacke

a) Lackstammlösung

Die 60 gew.-%ige Polyesterlösung wurde unter Rühren mit der berechneten Menge der 60 gew.-%igen Vernetzerlösung bei 50 - 60 °C homogenisiert und die Auslaufzeit im DIN-4-Becher bei 20 °C bestimmt.

20 1) gem. Beisp. D I a und gem. Beisp. D II = 370 Sekunden

2) gem. Beisp. D I b und gem. Beisp. D II = 1 150 Sekunden

3) gem. Beisp. D I c und gem. Beisp. D II = 850 Sekunden

4) gem. Beisp. D I d und gem. Beisp. D II = 950 Sekunden

b) Pigmentierte Lacklösungen

25 Die gemäß D III a) hergestellten Lackstammlösungen wurden, falls erforderlich, mit weiterem Lösemittelgemisch - entsprechend der Stammlösung - versetzt und anschließend mit Weißpigment ( $TiO_2$ ) und einem in der PUR-Chemie üblichen Verlaufmittel und Entschäumer in der Kugelrührwerksmühle abgerieben.

30 Die Applikation dieser pigmentierten Lacke erfolgte auf entfettenen und/oder vorbehandelten 0,8 - 1 mm Stahl- und/oder Aluminiumblechen; die Aushärtung wurde in einem Labor-Umlufttrockenschrank durchgeführt; Härtungstemperaturen lagen zwischen 180 und 250 °C; die Schichtdicke der Lackfilme lag je nach Anwendung zwischen 25 und 50  $\mu m$ .

35

40

45

50

55

Tabelle 5

Rezeptur	1	2	3	4
Vernetzerlösung gem. D I a	21,6	-	-	-
Vernetzerlösung gem. D I b	-	17,7	-	-
Vernetzerlösung gem. D I c	-	-	19,5	-
Vernetzerlösung gem. D I d	-	-	-	19,7
Polyesterlösung gem. D II	40,9	38,6	41,2	40,3
Lösemittelgemisch gem. der eingesetzten Lacklösung	7	9,7	9,7	9,9
Weißpigment ( $TiO_2$ )	29,4	28,5	28,5	29,0
Entschäumer (Byk-spezial)	1,0	1,0	1,0	1,0
Verlaufsmittel (Siliconöl OL)	0,1	0,1	0,1	0,1
<b>Lacktechnische Eigenschaften</b>				
HK	197	207	203	205
HB	125	125	111	125
GG 20 ° $\Delta$	71	82	81	79
GG 60 ° $\Delta$	88	89	90	89
ET	8,3	8,6	8,0	8,1
GS	0	0	0	0
Bleistifthärte	2H	2H	2H	2H
Bemerkung	Härtung 250 °C/150 Sekunden			

**45 Patentansprüche**

1. Verfahren zur Herstellung von uretdiongruppenhaltigen Polyadditionsprodukten auf der Basis von Polyisocyanat-Uretdionen mit mindestens zwei freien Isocyanatgruppen, Diolen sowie ggf. Monoalkoholen oder Monoaminen, dadurch gekennzeichnet, daß die uretdiongruppenhaltigen Polyadditionsprodukte lösemittelfrei und kontinuierlich hergestellt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion in einem Intensivkneten, in einem Ein- oder Mehrschneckenextruder, insbesondere in einem Zweischneckenextruder, erfolgt.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die Temperatur im Intensivknete bzw. Zweischneckenextruder bis 190 °C, vorzugsweise bis 180 °C, insbesondere bis 170 °C, beträgt.
- 5
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die Intensivknete durch geeignete Bestückung der Mischkammern und Zusammenstellung der Schneckengeometrie einerseits zu einer intensiven raschen Durchmischung und zu hochviskosen Produktströmen bei gleichzeitigem intensiven Wärmeaustausch führen, und andererseits eine gleichmäßige Durchströmung in Längsrichtung mit möglichst einheitlicher Verweilzeit bewirken.
- 10
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß Umsetzungsprodukte und Katalysator in getrennten Produktströmen dem Extruder zugeführt werden.
- 15
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß bei mehr als zwei Produktströmen diese gebündelt zugeführt werden können.
- 20
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die Diole und/oder Monoalkohole/-amine und/oder Katalysatoren zu einem Produktstrom zusammengefaßt werden können.
- 25
8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die gegenüber dem Polyisocyanat inerten Zuschlagsstoffe gemeinsam mit dem verwendeten Polyisocyanat zu einem Produktstrom zusammengefaßt werden.
- 30
9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die Eintrittsstelle der Produktströme in der Reihenfolge variabel und zeitlich versetzt gehandhabt werden kann.
- 35
10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß eine Nachreaktion angefügt werden kann.
- 40
11. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 10,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die Konfektionierung je nach Viskosität des den Intensiv-Mischer bzw. Extruder und/oder die Nachreaktionszone verlassenden Produkts zunächst durch weitere Abkühlung auf eine zur späteren Absackung/Silierung hinreichende Temperatur eingeleitet wird und der Absackung eine Zerkleinerung vorgeschaltet ist, wobei während des Abkühlens an geeigneter Stelle eine Vorprägung des bevorzugt bandförmig anfallenden Produkts erfolgt, die eine nachfolgende Zerkleinerung in eine gewünschte Partikelgröße/Granulatform vorbereitet und den Staubanfall vermindert.
- 45
- 50
12. Verwendung der nach Anspruch 1 bis 11 hergestellten uretdiongruppenhaltigen Polyadditionsprodukte für PUR-Pulverlacke und lösemittelhaltige Einkomponenten-PUR-Einbrennlacke.



Europäisches  
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 94 12 0893

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE					
Kategorie	Kenntzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betreff Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)		
X	EP-A-0 033 927 (BAYER AG) * Ansprüche 1,4,5 * * Seite 3, Zeile 28 - Seite 4, Zeile 27 * * Seite 8, Zeile 12 - Seite 9, Zeile 9 * ---	1,2	C08G18/79 C08G18/80 C07D229/00		
A	EP-A-0 519 734 (MITSUI TOATSU CHEMICALS) * Ansprüche 1-3,7 * ---	1			
A	BE-A-571 279 (BAYER) * Ansprüche 1,2 * * Seite 2, Zeile 11 - Zeile 57 * * Seite 3, Zeile 22 - Zeile 27 * ---	1			
A	EP-A-0 045 996 (HÜELS CHEMISCHE WERKE AG) * Ansprüche 1-4 * * Seite 3, Zeile 4 - Zeile 39 * D & DE-A-30 30 572 (HÜELS CHEMISCHE WERKE AG) ---	1			
A	FR-A-2 298 566 (BAYER AG) * Ansprüche 1-3,7 * * Seite 5, Zeile 34 - Seite 6, Zeile 34 * * Seite 7, Zeile 9 - Zeile 32 * * Beispiel 2 * -----	1	RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int.Cl.6) C08G C07D		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt					
Rechercherort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer			
DEN HAAG	22. Mai 1995	Van Puymbroeck, M			
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE					
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorie oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ..... & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument				